

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 177**

51 Int. Cl.:
B29C 33/38 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)
C04B 41/53 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09354046 .6**
96 Fecha de presentación: **02.11.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2181824**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.05.2010**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE UN MOLDE PARA PIEZAS DE MATERIAL DE POLÍMERO NANOESTRUCTURADAS.**

30 Prioridad:
04.11.2008 FR 0806143

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.11.2011

73 Titular/es:
**COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET
AUX ENERGIES ALTERNATIVES
BATIMENT "LE PONANT D" 24, RUE LEBLANC
75015 PARIS, FR**

72 Inventor/es:
**Gavillet, Jérôme y
Juliet, Pierre**

74 Agente: **Polo Flores, Carlos**

ES 2 369 177 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de un molde para piezas de material de polímero nanoestructuradas

5 Campo técnico de la invención

La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un molde para piezas de material de polímero.

Estado de la técnica

10

Los materiales de polímeros se usan ampliamente para preparar artículos de consumo corriente. Dichos materiales permiten en la práctica producir en cantidades muy grandes y a bajo coste de numerosos productos, por ejemplo en el campo del acondicionamiento, o componentes en el campo del automóvil, la telefonía móvil, los instrumentos médicos, las energías renovables, etc. En general, las piezas se preparan mediante procedimientos de fabricación clásicos en el campo de la plasturgia. En particular, pueden prepararse por moldeo, ya sea con ayuda de un procedimiento de inyección plástica o con ayuda de un procedimiento de embutido. El procedimiento de inyección plástica implica una fusión del material de polímero en un molde mientras que el embutido corresponde a un termoformado del material de polímero, preparado con ayuda de un molde (denominado igualmente matriz) a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del material de polímero.

20

Los materiales de polímeros se emplean asimismo desde hace algunos años en mercados de nicho, para los cuales las cantidades producidas son menores pero las exigencias en términos de procedimiento de fabricación, de calidad y de funcionalidad son más elevadas. Este es el caso, por ejemplo, del campo de la preparación de dispositivos microfluídicos, biochips, hologramas, etc. Dichos campos necesitan la preparación de piezas miniaturizadas de una precisión muy grande en cuanto a su forma y a su dimensión. En particular, la superficie de estas piezas es en general estructurada, es decir, incluye un motivo definido por zonas en relieve y zonas en hueco y las dimensiones de estas zonas (anchura, altura, paso) son de orden micrométrico y, cada vez más, de orden nanométrico. En este último caso se habla de superficie nanoestructurada, más conocida por el término anglosajón de "nanopatterned surface".

30

Además, estas piezas miniaturizadas, de alto valor añadido, empiezan a ser empleadas en los mercados más tradicionales de los artículos de consumo corriente, que necesitan la producción de grandes volúmenes y costes de fabricación bajos.

35 Así, para este tipo de mercados, el desafío actual es el de poder usar los procedimientos de fabricación clásicos en el campo de la plasturgia (moldeo por inyección o por embutido), que son procedimientos fácilmente industrializables y rentables, siempre dominando la complejidad, las dimensiones y el estado de superficie de las piezas preparadas. En particular, el desafío consiste en obtener piezas de polímeros que presenten superficies nanoestructuradas que correspondan perfectamente a la parte complementaria de la superficie del molde usado en estos procedimientos de fabricación.

40

A modo de ejemplo, los discos de registro óptico de datos, como los CD-ROM, se preparan formando una pista que presenta un motivo que tiene un tamaño inferior al micrómetro en un sustrato de polímero, por ejemplo, de policarbonato. Ahora bien, dichos discos se fabrican, en general, en gran cantidad, mediante un procedimiento de moldeo por inyección, con ayuda de un molde o de un soporte de matriz, conocido asimismo por el nombre anglosajón de "master disk" o de "stamper". Una de las caras libres del soporte de matriz está estructurada según una forma complementaria al motivo predeterminado deseado para los discos. En general, el soporte de matriz metálico, destinado a servir de molde durante la fabricación por moldeo por inyección de los discos ópticos, se obtiene, en general, a partir de un modelo original estructurado previamente.

50

La durabilidad, la conservación, el mantenimiento y el envejecimiento de los moldes usados y más en particular de sus superficies son factores clave para asegurar una calidad permanente de los objetos producidos. Ahora bien, el conjunto de estas restricciones es aún más limitativo durante un paso de una escala macro o microscópica hacia una escala nanoscópica. La fase de desmoldeo es asimismo una de las etapas cruciales del procedimiento de fabricación, ya que esta fase desempeña un papel importante para la productividad de las piezas de polímero preparadas. En efecto, esta fase puede generar un gran número de desechos si existe una deficiente reproducibilidad de la superficie del molde o bien estrías en la superficie de dicho molde, etc. También puede perturbar el procedimiento de fabricación, por ejemplo en caso de atasco debido a una posible adherencia del polímero en el molde.

55

En la actualidad, la formación de una superficie nanoestructurada para moldes metálicos puede realizarse formando una nanoestructura por litografía por haz de electrones, y después relacionando esta nanoestructura con la superficie de una película metálica. La nanoestructura creada por litografía por haz de electrones puede asimismo servir de máscara dura para grabar un motivo nanoestructurado en un sustrato que formará el molde. Sin embargo, la técnica de litografía por haz de electrones es larga y muy costosa. Además, sólo está adaptada a aplicaciones particulares para las cuales prevalece la organización de los motivos, en particular en el campo óptico y electrónico. En la actualidad se consideran enfoques alternativos para nanoestructurar un molde a coste más bajo. Por ejemplo, se ha propuesto ya micro o nanoestructurar hojas de aluminio por anodización, con el fin de usarlas como moldes para preparar piezas de poliolefina.

La solicitud de patente US-2005/0.084.804 describe el empleo de una capa antiadherente de carbono cuasidiamante para preparar un molde destinado a recibir un material de polímero reticulado. La capa de carbono cuasidiamante, denominada asimismo DLC ("diamond-like carbon"), se deposita en un soporte principal y es estructurada mediante atacado en seco reactivo con oxígeno, con el fin de preparar una superficie estructurada. En una forma de preparación en particular, una capa de material eléctricamente conductor, por ejemplo de óxido de indio y de estaño (ITO), puede depositarse entre el soporte principal y la capa de DLC.

Objeto de la invención

La invención tiene por objeto proponer un procedimiento de fabricación, fácil de implementar y de bajo coste, de un molde que tenga un tiempo de vida mejorado y que permita preparar, de manera fiable y precisa, piezas de material de polímero nanoestructuradas.

Según la invención, este objeto se alcanza mediante las reivindicaciones adjuntas.

Descripción sumaria de los dibujos

Se deducirán más claramente otras ventajas y características a partir de la descripción que se ofrece a continuación de formas de preparación particulares de la invención dadas a modo de ejemplos no limitativos y representadas en los dibujos adjuntos, en los que:

la fig. 1 representa, esquemáticamente y en sección transversal, una forma de preparación en particular de un molde según la invención;

las fig. 2 a 9 representan, esquemáticamente y en sección transversal, diferentes etapas de un procedimiento particular de preparación del molde según la fig. 1;

las fig. 10 a 12 son fotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de diferentes montajes de nanopartículas que pueden depositarse en la superficie de la máscara dura, durante el procedimiento particular de preparación de un molde.

Descripción de formas de preparación particulares

La fig. 1 ilustra una forma de preparación en particular de un molde 1, adaptado para preparar por moldeo (por ejemplo por inyección plástica o por embutido) piezas de material de polímero que presentan una superficie nanoestructurada.

El molde 1 incluye un soporte metálico 2 que constituye la parte principal del molde y asegura, en particular, la resistencia mecánica del molde 1. El soporte metálico está formado, por ejemplo, por un material o una aleación metálica, como aluminio, acero o latón.

Además, un recubrimiento 3 constituido por dos capas delgadas superpuestas recubre al menos en parte una superficie del soporte metálico 2. Dicho recubrimiento permite dotar al molde 1 de una superficie nanoestructurada, destinada a ser puesta en contacto con un material de polímero durante la fabricación de piezas de material de polímero.

El recubrimiento 3, denominado asimismo recubrimiento bicapa, está formado así por una capa delgada de barrera 4 en contacto con el soporte metálico 2 y en la que se dispone una capa delgada nanoestructurada 5, de carbono

cuasi-diamante, denominado asimismo DLC (“diamond-like carbon”) o carbono de diamante amorfo. El recubrimiento tiene, además, un grosor comprendido entre aproximadamente 100 nm y aproximadamente 10 μm .

La capa delgada de barrera 4 permite, en particular, preparar la nanoestructuración de la capa delgada de carbono cuasi-diamante durante el procedimiento de elaboración del molde 1 sin dañar el soporte metálico 2. Puede ser, por ejemplo, de carburo de silicio hidrogenado. Este material permite también asegurar una adhesión óptima entre la capa de carbono cuasi-diamante y el material inorgánico del molde 1. En este caso, la capa delgada de barrera 4 tiene ventajosamente un grosor comprendido entre 50 nm y 500 nm.

10 La capa delgada de barrera 4 puede ser también de nitruro de cromo. En este caso, tiene ventajosamente un grosor comprendido entre aproximadamente 50 nm y aproximadamente 500 nm. La capa delgada 4 de nitruro de cromo desempeña entonces no sólo el papel de barrera física durante la nanoestructuración de la capa delgada 5 de DLC, sino que al ser el nitruro de cromo un material de bajo coeficiente de rozamiento, la capa delgada de barrera 4 permite asimismo mejorar la aptitud para el desmoldeo del molde.

15 Así, la capa delgada de DLC 5 es, más en particular, nanoestructurada según un motivo predeterminado que forma la superficie nanoestructurada del molde 1. Dicho motivo corresponde, más en particular, a la parte complementaria del motivo deseado para las piezas de material de polímero preparadas con ayuda del molde 1. En consecuencia, la forma del motivo está determinada por la deseada para el motivo de las piezas de material de polímero. En particular, en la fig. 1, el motivo está constituido por una pluralidad de aberturas 6 formadas en la capa delgada de DLC 5 y que atraviesan dicha capa delgada 5 desde su superficie libre 5a hasta la interfaz 7 entre la capa delgada 5 y la capa delgada de barrera 4.

Además, el motivo presenta dimensiones nanométricas, es decir, zonas en hueco con respecto al resto de la capa delgada de DLC 5 cuya altura y anchura son de dimensiones nanométricas y, por tanto, están comprendidas ventajosamente entre aproximadamente 5 nm y aproximadamente 500 nm. En particular, la relación de forma, es decir, la relación media entre la altura de las zonas en hueco de dicho motivo y la anchura de las zonas en hueco, es al menos superior a 1. Así, el motivo presenta zonas en hueco que tienen una altura (o profundidad) superior a su anchura. Dicha relación de forma elevada, superior a 1, se requiere en particular para piezas de material de polímero que presentan una superficie de autolimpieza, por ejemplo en el campo de las nuevas generaciones de teléfonos móviles.

Así, en la fig. 1, para cada abertura 6, la relación entre la altura H de la abertura 6 y la anchura L de la abertura 6 es superior a 1. H corresponde también, en la fig. 1, al grosor de la capa delgada de DLC 5. A modo de ejemplo, cada abertura 6 puede tener una altura H igual a 50 nm y una anchura L igual a 20 nm y puede estar separada de una abertura adyacente por un paso de 50 nm.

Dicho molde 1 presenta la ventaja de integrar una superficie nanoestructurada destinada a ser transferida negativamente por moldeo a las piezas de material de polímero preparadas. Así, el hecho de nanoestructurar la herramienta en lugar de las piezas de material de polímero permite preparar las piezas de manera fiable y precisa.

Además, la nanoestructuración no se realiza en este caso directamente en el soporte metálico, que forma en general en el estado de la técnica, el molde 1. Al contrario, está hecha de un recubrimiento de dimensiones micrométricas que recubre el soporte metálico. La nanoestructuración está hecha, más en particular, de una capa delgada de carbono cuasi-diamante mientras que una capa delgada de barrera se dispone entre dicha capa delgada de carbono cuasi-diamante y el soporte metálico para proteger el soporte metálico durante la realización de la nanoestructuración. Esto contribuye asimismo a mejorar la fiabilidad y la precisión de las piezas de material de polímero preparadas.

50 Además, la capa delgada nanoestructurada llevada al soporte metálico corresponde a una capa protectora funcional y reciclable. Las restricciones de ciclos y de tiempo de vida del molde se transfieren así del soporte metálico hacia esta capa protectora cuya fabricación es menos cara que la del soporte metálico si este fuera nanoestructurado.

Finalmente, la elección del carbono cuasi-diamante (DLC) para preparar la capa delgada nanoestructurada 5 es ventajosa en particular en la medida en que el DLC no sólo es un material de bajo coeficiente de rozamiento, lo que facilita la etapa de desmoldeo durante la preparación de las piezas de material de polímero, con lo que puede nanoestructurarse fácilmente y de manera económica. Además, los motivos preparados en una capa de DLC pueden tener diversas formas posibles. Así, dicho molde permite obtener el mejor compromiso posible entre la viabilidad técnica para preparar piezas de material de polímero nanoestructuradas y la viabilidad económica.

En particular, las fig. 2 a 9 ilustran las diferentes etapas de preparación de un molde 1 según la fig. 1 y más en particular la nanoestructuración de la capa delgada de DLC.

5 La capa delgada de barrera 4 se deposita así previamente en el soporte metálico 2. Después, según se representa en la fig. 4, se deposita una capa delgada de DLC 5 en la superficie libre de la capa delgada de barrera 4. En este estadio del procedimiento, la capa delgada de DLC 5 no es todavía nanoestructurada. Así, en la fig. 4, está en la forma de una capa delgada de un grosor constante, que recubre la totalidad de la superficie libre de la capa delgada de barrera 4.

10

Las capas delgadas 4 y 5 pueden depositarse, por ejemplo, por depósito físico en fase de vapor (PVD) o bien por depósito químico en fase de vapor (CVD) con ayuda de al menos un precursor organometálico.

A modo de ejemplo, las capas 4 y 5 pueden depositarse por un procedimiento CVD asistido por un plasma de baja frecuencia (40 kHz). Una capa 4, de carburo de silicio amorfo, se prepara a partir de una mezcla de $C_4H_{12}Si$ y de argón (50%-50%) con un espacio entre los electrodos de 200 mm, una densidad de potencia plasma de $0,10 W/cm^2$, una presión de gas de 4 Pa y una temperatura inferior a $150^\circ C$. La capa 5, de DLC, se prepara a partir de una mezcla de C_4H_{12} y de hidrógeno (80%-20%), un espacio entre los electrodos de 200 mm, una densidad de potencia plasma de $0,32 W/cm^2$, una presión de gas de 4 Pa y una temperatura inferior a $150^\circ C$. Además, el grosor de las capas 4 y 5 está determinado por la duración del depósito de cada capa.

A continuación, según se representa en las fig. 5 a 9, la capa delgada de DLC 5 se nanoestructura con ayuda de una máscara dura nanoestructurada 8, formada en la superficie libre de la capa delgada de DLC 5.

25 Más en particular, la máscara dura 8 se prepara depositando una película delgada 9 en la totalidad de la superficie libre de dicha capa delgada de DLC 5 (fig. 5). La película delgada 9 presenta un grosor constante que está comprendido, preferentemente, entre 10 nm y 50 nm. Además, la película delgada 9 está constituida por un material apto para formar una máscara dura adaptada a la nanoestructuración de la capa delgada de DLC 5. Ventajosamente, dicho material se elige entre óxido de silicio, carburo de silicio hidrogenado, nitruro de silicio, un material metálico como aluminio, cobre, cromo, y un nitruro metálico como nitruro de cromo, etc. La película delgada 9 se deposita, por ejemplo, por PVD o por CVD.

Dicha máscara dura 8 presenta la ventaja de ser una capa protectora, que puede ser retirada químicamente una vez nanoestructurada la capa delgada de DLC 5. Además, ventajosamente, puede usarse el mismo material que el usado para preparar la capa delgada de barrera 4 al objeto de preparar la máscara dura 8. Esto permite así simplificar la etapa de eliminación de la máscara dura 8. En un ejemplo, cuando la capa delgada de barrera 4 es de carburo de silicio hidrogenado, este material puede usarse asimismo para preparar la película delgada 9 y, con ello, la máscara dura 8.

40 A continuación se depositan nanopartículas 10, es decir, partículas de dimensiones nanométricas, en la superficie libre de dicha película delgada 9 (fig. 6) de tal manera que delimitan una red de intersticios 11. La red de intersticios 11 puede estar organizada o no. Las nanopartículas tienen, en particular, un tamaño medio inferior a 200 nm. Pueden depositarse mediante cualquier tipo de procedimiento adaptado según el tipo de motivo deseado (forma, dimensiones, etc.) para la máscara dura 8 y, por tanto, para el tipo de motivo deseado para la capa delgada de DLC 5. A modo de ejemplo, las nanopartículas pueden depositarse por:

50 - una técnica de pulverización por magnetrón asociada a una condensación del vapor en formas de agregados en un nivel de alta presión y a una selección por masa de estos agregados antes del depósito en la superficie libre de la película delgada 9. A modo de ejemplo, la compañía MANTIS comercializa este tipo de equipo con la denominación de "Nanocluster Deposition";

- un procedimiento de CVD asistido por inyección líquida (dicho procedimiento se describe, por ejemplo, en la solicitud internacional WO-A-2006/070.130);

55 - una técnica de depósito del tipo Langmuir-Blodgett que permite la transferencia de una monocapa de nanopartículas de un baño líquido hacia la superficie libre de la película delgada 9, por inmersión y después retirada controlada del mismo. La compañía NANOMETRIX comercializa este tipo de equipo con la denominación "Driven Monolayer Assembly Process" o procedimiento "DMA".

La elección del procedimiento usado depende, más en particular, del tipo de motivo deseado para la máscara dura. En efecto, el procedimiento empleado determina el tipo de materiales que constituyen las nanopartículas 10, su tamaño medio y el tipo de red de intersticios formada.

5 Así, la técnica de depósito por pulverización por magnetrón permite depositar nanopartículas de un metal elegido entre plata, oro, paladio, platino, cobre, titanio, circonio, etc., o de una aleación o de un compuesto metálico como, por ejemplo, óxido de titanio u óxido de circonio, o de silicio o de uno de sus compuestos como, por ejemplo, carburo de silicio, óxido de silicio y nitruro de silicio. Las nanopartículas 10 tienen, en particular, un tamaño medio comprendido entre aproximadamente 1 nm y aproximadamente 10 nm con una red de intersticios 10 que presenta
10 una baja tasa de organización.

La técnica de depósito CVD asistido por inyección líquida permite por su parte depositar nanopartículas de óxido de hierro o de un metal como, por ejemplo, plata, platino y cobre, etc. Las nanopartículas tienen un tamaño medio comprendido entre aproximadamente 1 nm y aproximadamente 50 nm con una red de intersticios 10 que presenta
15 una baja tasa de organización.

Finalmente, con el procedimiento de Langmuir-Blodgett, las nanopartículas 10 depositadas pueden ser nanopartículas de un material elegido entre carburo de silicio, óxido de silicio, nitruro de silicio, un material de polímero, óxido de titanio y óxido de circonio en óxido de silicio o en polímero y tienen un tamaño medio inferior a
20 500 nm y además se depositan con una tasa de organización muy elevada.

A modo de ejemplo, las fig. 10 a 12 representan respectivamente fotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de nanopartículas depositadas según los tres procedimientos de depósito mencionados anteriormente. Así, las nanopartículas 10 de la fig. 10 son nanopartículas de aleación de oro y paladio depositadas por
25 pulverización por magnetrón y de un tamaño medio de 1, de 3 o de 5 nm. En la fig. 11, se han depositado nanopartículas 10 de plata depositadas por un procedimiento de CVD por inyección líquida. Tienen un tamaño medio de 50 nm. Finalmente, las nanopartículas 10 de la fig. 12 depositadas por el procedimiento de Langmuir-Blodgett son de óxido de silicio y tienen un tamaño medio de 50 nm. En cada una de las fotografías 10 a 12, se constata la presencia de una red de intersticios 11 delimitada por las nanopartículas 10 y a través de la cual podrá realizarse la
30 abertura de la máscara dura 8.

Una vez depositadas las nanopartículas 10 en la superficie de la película delgada 9, se realiza una operación de atacado químico selectivo en fase seca a través de la red de intersticios 11 creada. Esta operación se esquematiza mediante las flechas F1 en la fig. 7. Permite entonces nanoestructurar la película delgada 9 y, por tanto, formar la
35 máscara dura 8. En particular, el atacado permite eliminar las partes de la película delgada 9 no recubiertas por las nanopartículas 10. Estas partes corresponden, más en particular, a las partes libres de la película delgada 9.

El atacado químico en fase seca es, en particular, selectivo frente al material que constituye la película delgada 9. Así, el componente químico usado para realizar la operación de atacado químico permite grabar la película delgada
40 9 más rápidamente que la capa delgada de DLC 5. A modo de ejemplo, un atacado químico por plasma con ayuda de un compuesto fluorado permite grabar una película delgada 9 de carburo (hidrogenado) o de óxido de silicio más rápidamente que las nanopartículas 10, metálicas, de aleación metálica o de polímero (la selectividad de atacado de la película delgada 9 con respecto a las nanopartículas 10 es superior normalmente a 10 por 1, denotado asimismo como "10:1") y más rápidamente que la capa delgada de DLC 5 (la selectividad de atacado de la película delgada 9
45 con respecto al DLC es normalmente superior a 10:1).

A modo de ejemplo, la nanoestructuración de la máscara dura 8 puede realizarse en un equipo industrial del tipo NEXTRAL NE110 con un caudal de 2 Ncm³/min de SF₆ y de 20 Ncm³/min de CHF₃, una potencia de plasma de 20
50 vatios, una polarización de 300 V y una presión de 50 mT.

A continuación se realiza una operación de atacado químico selectivo en fase seca, esquematizada por las flechas F2 en la fig. 8, a través de la máscara dura 8, con el fin de realizar las aberturas 6 en la capa delgada de DLC 5 y formar así el motivo predeterminado en la capa delgada nanoestructurada 5 de DLC.

55 En este estadio, el atacado químico es selectivo en la medida en que permite atacar químicamente el carbono cuasi-diamante, sin atacar el material que forma la máscara dura 8 ni el que forma la capa delgada de barrera 4. En particular, el atacado de la capa delgada de DLC 5 es más rápido que el de la máscara dura 8. Así, un plasma de oxígeno ofrece una selectividad de 22 por 1 (22:1) entre el DLC y una máscara dura 8 de carburo (hidrogenado) u óxido de silicio. Esto permite plantear el empleo de una máscara dura muy fina (por ejemplo, de una grosor del

orden de 10 nm de grosor), lo que presenta la ventaja de realizar muy rápidamente la nanoestructuración de la máscara dura (es decir, de obtener un tiempo de abertura de la máscara dura 8 bajo), lo que es compatible con el tiempo de vida del motivo en exposición plasma (atacado físico del motivo bajo el efecto del bombardeo de iones). El tiempo de atacado de la capa de DLC 5 es relativamente superior al tiempo de abertura de la máscara dura 8, lo que permite eliminar físicamente las partes de la capa de DLC no recubiertas por la máscara dura 8. El atacado de la capa delgada de DLC 5 a través de la máscara 8 puede realizarse asimismo en un equipo industrial del tipo NEXTRAL NE110 con un caudal de 80 Ncm³/min de oxígeno, una potencia plasma de 10 vatios, una polarización de 320 V y una presión de 20 mT.

10 Además, el atacado es interrumpido por la capa delgada de barrera 4. Así, las aberturas 6 formadas en la capa delgada de DLC 5 atraviesan desde la superficie libre de la capa delgada de DLC 5 hasta la interfaz 7 entre las capas delgadas 4 y 5. El molde 1 se obtiene entonces después de la retirada de la máscara dura 8 (fig. 9). La retirada de la máscara dura 8 se realiza, por ejemplo, mediante una operación de atacado análoga a la usada para grabar la película delgada 9 y abrir la máscara dura 8.

15 Debe observarse que al ser las nanopartículas 10 de baja dimensión y de masa poco elevada, están unidas débilmente a la superficie de la película delgada 9. Se retiran de forma progresiva y completa de la superficie de la máscara dura 8, bajo el efecto del bombardeo iónico inherente a las diferentes operaciones de atacado químico selectivo en fase seca. Así pues, es importante controlar el tiempo de atacado para abrir la máscara dura 8 con el fin de no eliminar las nanopartículas 10 durante esta etapa de atacado. El tiempo de atacado de la máscara dura 8 es, en general, muy corto en la medida en que la máscara dura es muy fina. En consecuencia, esto explica por qué las nanopartículas 10 no pueden usarse directamente como máscara para nanoestructurar la capa delgada 5 de DLC. Se eliminarán antes de que la capa delgada 5 de DLC sea nanoestructurada en todo su grosor. El empleo de las nanopartículas 10 permite asimismo a la capa delgada de DLC 5 no verse prácticamente afectada por la etapa de
20 atacado de la película delgada 9 destinada a abrir la máscara dura 8. A continuación las nanopartículas 10 se eliminan completamente durante la etapa de atacado de la capa delgada de DLC 5 y, en su caso, durante la retirada de la máscara dura 8.

La formación del recubrimiento bicapa 3 en el soporte metálico 2 puede estar situada en su caso sólo en una parte
30 de la superficie del soporte metálico 2. En este caso, el procedimiento de preparación del molde 1 puede incluir etapas suplementarias que permiten localizar el depósito y después la nanoestructuración del recubrimiento bicapa. Así, la etapa de depósito de las capas 4 y 5 puede estar precedida de una etapa de depósito de una capa de resina fotosensible en la superficie del soporte metálico, seguida de una operación de fotolitografía. La operación de fotolitografía permite crear aberturas en la capa de resina destinadas a delimitar las zonas en las que se depositarán
35 las capas delgadas 4 y 5. La capa de resina fotosensible se retira después de la creación de la máscara dura 8, por ejemplo por una operación denominada de "lift-off".

La preparación de un molde 1 según el procedimiento descrito en las fig. 2 a 9 y más en particular la nanoestructuración de la capa delgada de DLC presentan la ventaja de ser fáciles de implementar y de bajo coste
40 sin dejar de garantizar la obtención de un molde de calidad. Además, la capa delgada de DLC nanoestructurada puede ser retirada fácilmente cuando se considere necesario, limpiando el DLC por un plasma de oxígeno. A continuación puede volverse a depositar una nueva capa delgada nanoestructurada de DLC repitiendo las diferentes etapas del procedimiento representadas en las fig. 4 a 9.

45 Dicho molde puede usarse, ventajosamente, para preparar piezas nanoestructuradas de material de polímero, utilizadas en numerosos campos: celdas solares en el campo fotovoltaico, salpicaderos no reflectantes que presentan nanotexturas en el campo del automóvil, hologramas en el campo del etiquetado para mejorar la trazabilidad y evitar la falsificación, piezas que presentan superficies de autolimpieza y superhidrófobas, etc. Además, dicho molde puede usarse asimismo, por sus facultades de reducir la tasa de defectos en las piezas de
50 polímeros, las fuentes de contaminación, los consumibles químicos de desmoldeo y de limpieza del molde, en campos como:

- el embutido de concentradores ópticos micro/nanoestructurados para las aplicaciones fotovoltaicas;
- 55 - la inyección de nanoestructuras para las aplicaciones en el campo del automóvil (antirreflexión y autolimpieza);
- el embutido de la próxima generación de componentes de seguridad;
- la preparación de superficies biológicamente activas contra la adhesión de bacterias/proteínas o para el

crecimiento de células;

- la preparación de membranas isoporosas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un molde para piezas de material de polímero que comprende las etapas siguientes:
- 5
- el depósito sucesivo, en al menos una parte de un soporte metálico (2), de una capa delgada de barrera (4) y de una capa delgada de carbono cuasi-diamante (5)
 - y nanoestructuración de la capa delgada de carbono cuasi-diamante (5) para formar al menos una superficie nanoestructurada destinada a entrar en contacto con dicho material de polímero, estando la capa delgada (5) de carbono cuasi-diamante nanoestructurada según un motivo predeterminado que presenta una relación de forma superior a 1, realizando las etapas sucesivas siguientes:
 - formación, en la superficie libre de dicha capa delgada de carbono cuasi-diamante (5), de una máscara dura (8) formada por una primera operación de atacado químico selectivo en fase seca realizada a través de una red de intersticios (11) delimitada por nanopartículas (10) depositadas previamente en la superficie libre de dicha máscara dura (8)
 - y formación del motivo predeterminado en la capa delgada de carbono cuasi-diamante (5) por una segunda operación de atacado químico selectivo en fase seca realizada a través de la máscara dura (8), interrumpiéndose dicho atacado en la interfaz (7) entre la capa delgada de carbono cuasi-diamante (5) y la capa delgada de barrera (4),
- 10
- y en el que el recubrimiento bicapa formado por la capa delgada de barrera (4) y la capa delgada de carbono cuasi-diamante (5) nanoestructurada presenta un grosor comprendido entre aproximadamente 100 nm y aproximadamente 10 μm.
- 15
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la máscara dura (8) está constituida por un material elegido entre óxido de silicio, carburo de silicio hidrogenado, nitruro de silicio, aluminio, cobre, cromo y un nitruro metálico.
- 20
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, en el que la máscara dura (8) tiene un grosor comprendido entre aproximadamente 10 nm y aproximadamente 50 nm.
- 25
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las nanopartículas (10) son nanopartículas de un material elegido entre plata, oro, paladio, platino, cobre, titanio, circonio, óxido de titanio, óxido de circonio, silicio, carburo de silicio, óxido de silicio y nitruro de silicio y se depositan por un procedimiento de pulverización por magnetrón.
- 30
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que las nanopartículas (10) son nanopartículas de un óxido de hierro o de un metal elegido entre plata, platino y cobre y se depositan por depósito químico en fase de vapor asistido por inyección líquida.
- 35
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que las nanopartículas (10) son nanopartículas de un material elegido entre carburo de silicio, óxido de silicio, nitruro de silicio, un material de polímero, óxido de titanio y óxido de circonio y se depositan por un procedimiento de tipo Langmuir-Blodgett.
- 40
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el motivo está constituido por una pluralidad de aberturas (6) que atraviesan la capa delgada de carbono cuasi-diamante (5) desde su superficie libre (5a) hasta la interfaz (7) entre dicha capa delgada de carbono cuasi-diamante (5) y la capa delgada de barrera (4).
- 45
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la capa delgada de barrera (4) es de nitruro de cromo.
- 50
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la capa delgada de barrera (4) es de carburo de silicio hidrogenado.
- 55
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 y 9, en el que la capa delgada de barrera (4) tiene

un grosor comprendido entre 50 nm y 500 nm.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el soporte metálico (2) incluye un material metálico elegido entre aluminio, acero y latón.

5

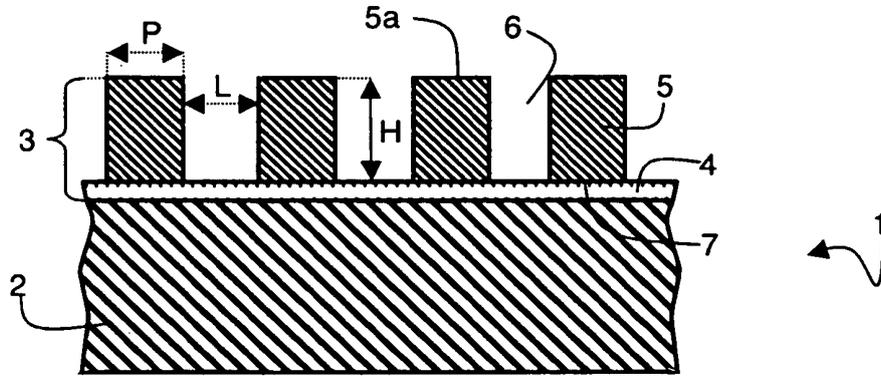


Fig. 1

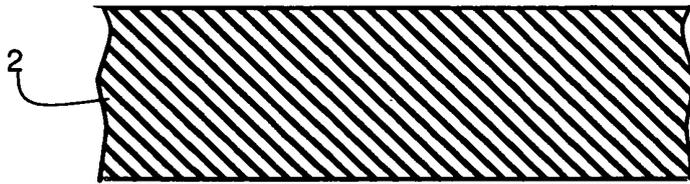


Fig. 2

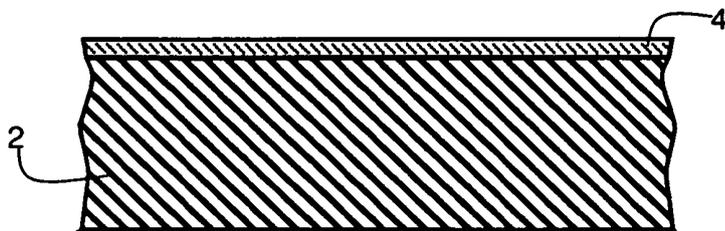


Fig. 3

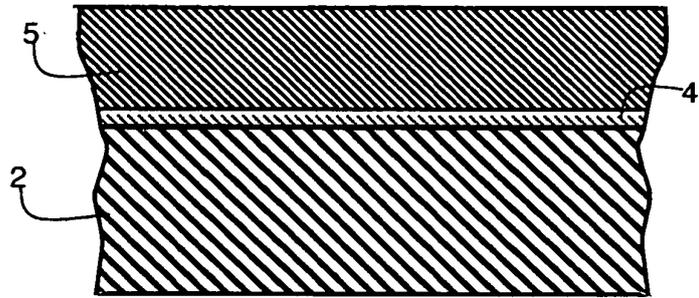


Fig. 4

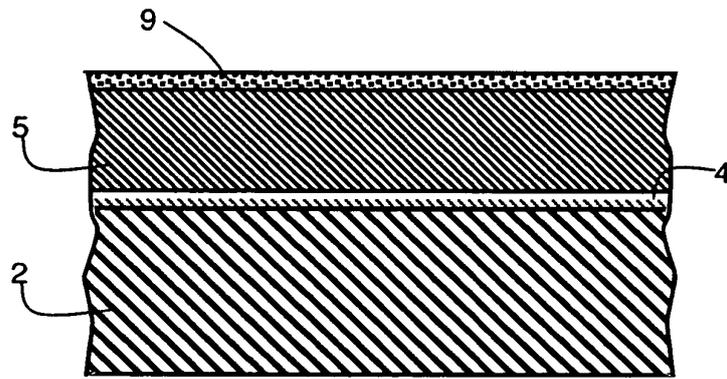


Fig. 5

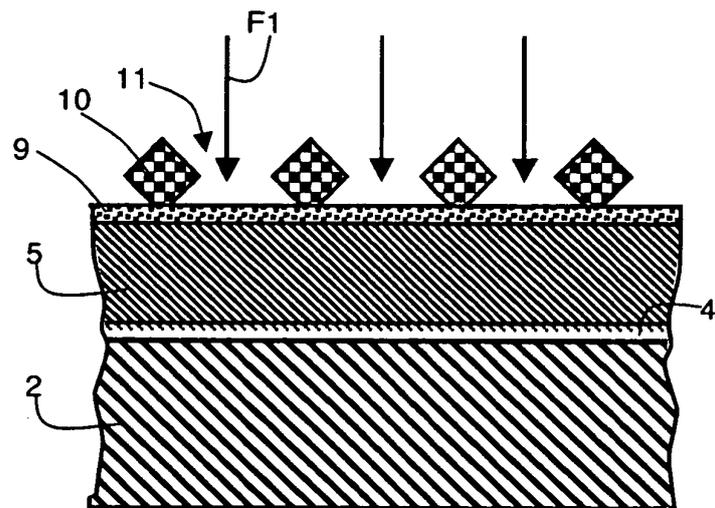


Fig. 6

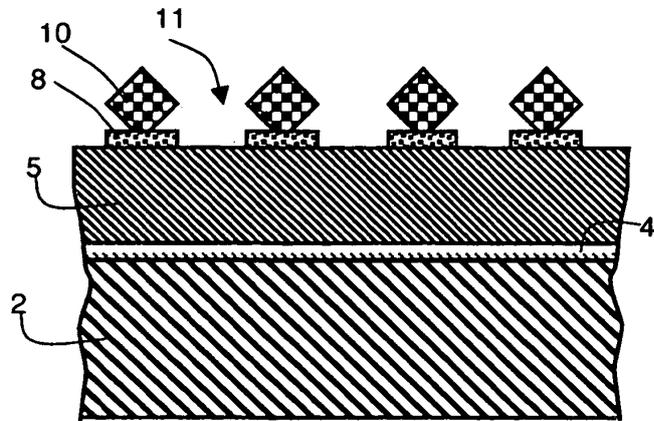


Fig. 7

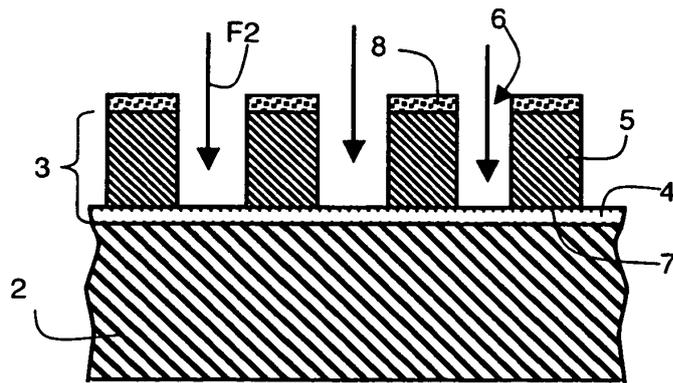


Fig. 8

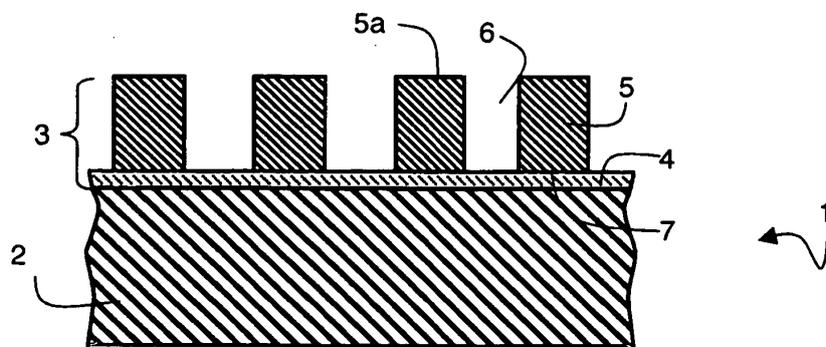


Fig. 9

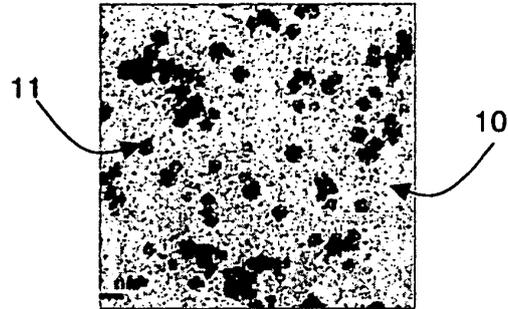


Fig. 10

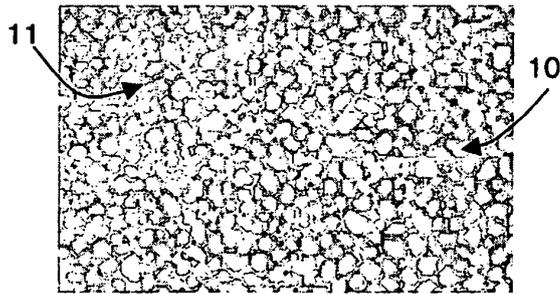


Fig. 11

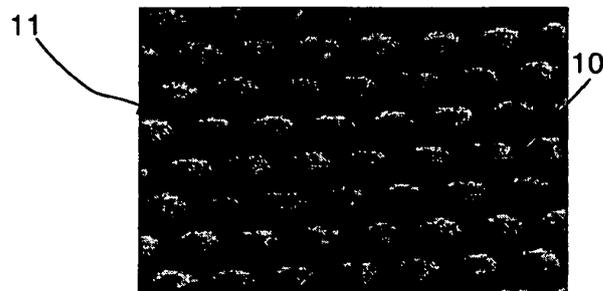


Fig. 12

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante pretende únicamente servir de ayuda al lector y no forma parte del documento de patente europea. Aun cuando se ha puesto el máximo esmero en su elaboración, no pueden excluirse errores u omisiones y la EPO declina toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patente citados en la descripción

• US-2005/0.084.804-A [0009]

• WO-2006/070.130-A [0033]